Über

α-Methylanthracen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD
UNIV BIBL

vorgelegt von

August Sapper
aus Ludwigshafen a. Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1911.

Erlangen 1911.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

146

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät in Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. M. Nöther.

Meinen lieben Eltern.

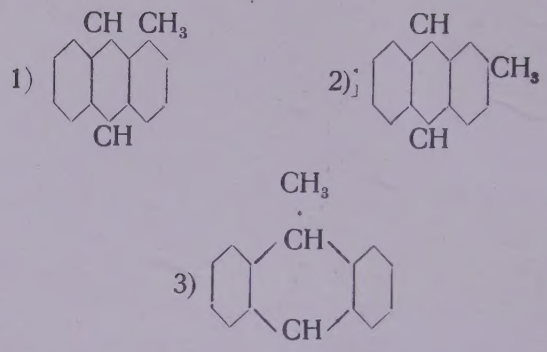
Über α-Methylanthracen.

Durch die Untersuchungen von O. Fischer und J. Weiler[1]) wurde zum ersten Male ein Homologes des Anthracens auf pyrogenetischem Wege gewonnen. Das Ausgangsmaterial war hierbei das Ditolylmethan resp. Ditolylaethan.

Aus der Synthese folgte zunächst, dass die Methylgruppe im Benzolkern sich befinden musste, nicht etwa im Mesokern. Hammerschlag[2]) hat dann etwa zwei Jahre später ein technisches Methylanthracen untersucht, von dem er mit Sicherheit durch Oxydation zur 1 . 2 . 4 . Benzoltricarbonsäure (Trimellithsäure) nachweisen konnte, dass sich die Methylgruppe in der β-Stellung befand. Somit war β-Methylanthracen unter den hochsiedenden Produkten des Steinkohlenteeröls nachgewiesen[3]). Von den drei nach der jetzigen Theorie möglichen Methylanthracenen, nämlich dem α- β- und Mesomethylanthracen

---

1) Ber. 7. 1185 u. 1195 (1874).
2) W. Hammerschlag, Ber. 11, 81 (1878).
3) Japp u. Schultz, Ber. 10, 1049.



war damit eines als das β-Produkt erkannt. Dieses schmilzt bei 203 — 204° (inc.), gibt ein bei 175 — 176° schmelzendes Chinon, das beim Behandeln mit Brom ein bei 218° schmelzendes ω-Bibrommethylanthrachinon liefert. — Es wurde nun [1]) später der exakte Beweis geliefert, dass das Methylanthracen von O. Fischer und J. Weiler identisch ist mit dem aus Steinkohlenteeröl isolierten Produkt.

Dieses aus Ditolylmethan und Ditolylaethan entstehende Methylanthracen muss also ebenfalls β-Produkt sein; auch wurde mit Sicherheit erkannt, dass das aus Chrysarobin resp. Frangula und Rheumchrysophansäure durch Zinkstaubdestillation erhaltene Methylanthracen ebenfalls β-Methylanthracen sein muss, wobei allerdings bemerkt wurde, dass immerhin bei der hohen Temperatur, bei der die Zinkstaubdestillationen ausgeführt werden, die Methylgruppe aus einer ursprünglich anderen Stellung in die β-Stellung wandern könnte.

Dieses Resultat ist besonders wichtig für die Aufklärung einer ganzen Reihe von Pflanzenstoffen aus Rheum- und Aloëarten, aus denen durch Zinkstaubdestil-

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 79, 555 sowie 82, 231 u. 280.

lation zuerst von C. Liebermann und seinen Schülern, später von Tschirch, Oesterle und anderen Methylanthracene erhalten wurden.

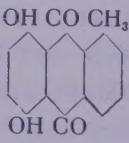
Da diese sämtlich hoch schmelzen, meist über 200° oder nahe dabei, so können sie sicherlich kein α-Methylanthracen sein, da dieses, wie später gezeigt wird, schon bei 85—86° schmilzt.

Auch werden diese Pflanzenmethylanthracene immer als weisse Blättchen beschrieben, während die α-Verbindung stets in Nadeln erhalten wurde.

Ein zweites Methylanthracen wurde schon vor längerer Zeit von Oudemans (Journ. pr. Chem. 9, 416) durch Zinkstaubdestillation von 1 Teil Podocarpinsäure mit 20—25 Teilen Zinkstaub erhalten und unter dem Namen Methanthren beschrieben. Er erhielt bei der Sublimation farblose, violett fluoreszierende Krystalle, die oberhalb 360° destillierten und den niedrigen Schmelzpunkt 170° zeigten. Oudemans beschreibt ein bei 117° schmelzendes, kleine orangerote Nadeln bildendes Pikrat. Es wäre sehr wünschenswert, die Podokarpinsäure in dieser Beziehung zu studieren; denn dieses Methylanthracen kann kaum die β-Verbindung sein, sondern eher ein mit Anthracen verunreinigtes α-Methylanthracen. Es ist sehr interessant, dass man aus so vielen Pflanzenstoffen gerade Methylanthracen gefunden hat, während bekanntlich Krapprot und Purpurin bei der Zinkstaubdestillation nur Anthracen geben.

Eine Verwirrung im Gebiete der Methylanthracenabkömmlinge aus dem Pflanzenreich entstand durch eine Arbeit von W. Birukoff im Jahre 1887 (Ber. 20, 2068). Dieser destillierte ein Oxymethylanthrachinon, das er aus Phtalsäureanhydrid und Parakresol mit concentrierter Schwefelsäure in geringer Ausbeute erhielt, mit

Zinkstaub und erhielt ein bei 199—200° schmelzendes, in Blättchen krystallisierendes Produkt, das er für α-Methylanthracen erklärte. Da nun dieser Körper bei der Oxydation ein Methylanthrachinon vom Schmelzpunkt 166—167° lieferte, schien der Unterschied zwischen α- und β-Methylanthracen ein geringer zu sein. Daher kommt es, dass die verschiedenen Forscher denselben Pflanzenmethylanthracenen bald die α- bald die β-Stellung zuerteilten. So zum Beispiel hielt O. Hesse (Liebigs Ann. 309, 31) die Chrysophansäure für ein α-Methylanthrachinon von folgender Formel:



Obschon C. Liebermann bereits vor langer Zeit (Lieb. Ann. 310, 364) auf das Unwahrscheinliche dieser Formulierung aufmerksam gemacht hat, wurde sie von Jowet und Potter adoptiert und ging sogar in ausführliche Lehrbücher über.

Auch Robinson und Simonsen (Journ. chem. Soc. 95. 1085—1096. — Centr. Bl. 1909 II. 622) halten das Aloëemodin sowie Barbaloïn für Abkömmlinge des α-Methylanthracens. Dafür liegt aber bisher nicht der mindeste Nachweis vor, vielmehr spricht alles dafür, dass es β-Methylanthracenderivate sind.

Diese Verwirrung in dem vorliegenden wichtigen Gebiet war die Veranlassung, dass Herr Professor Dr. Otto Fischer sich wieder mit dem Gegenstande befasst hat und dabei (siehe l. c.) erkannt hat, dass wenigstens das Chrysarobin, sowie die Rheumchrysophansäure sich sicher vom β-Methylanthracen ableiten; jedoch kündigte O. Fischer an, dass es sehr nötig sei,

das α-Methylanthracen genauer zu untersuchen, falls es gelänge, eine bessere Methode zu seiner Darstellung zu finden, als die Birukoffs.

Dies ist nun auch, wie im Folgenden geschildert wird, in leidlich befriedigender Weise gelungen.

In Band 41 Seite 3627 u. 3639 der Berl. Berichte beschreiben Gustav Heller und K. Schülke die Darstellung von p-Chlortoluylbenzoësäure nach der Friedel-Craftsschen Reaktion, sowie die Condensation dieser Säure zu 1 . 4 . - Chlormethylanthrachinon.

Nach diesen Angaben stellte ich eine grössere Menge 1,4-Chlormethylanthrachinon her und versuchte durch Reduktion des Körpers zum α-Methylanthracen zu gelangen. Die Reduktion des Chloranthrachinons mit Ammoniak und Zinkstaub führte zum 1 Chlor - 4 Methylanthracen, während ich durch einfache Zinkstaubdestillation des Ausgangsmaterials zu einem Körper gelangte, welcher kein Chlor mehr enthielt und der Analyse, sowie der Molekulargewichtsbestimmung nach Methylanthracen war.

Um nun die Stellung der Methylgruppe in diesem Körper nachzuweisen, wurde er zunächst nach der von O. Fischer mitgeteilten Methode (J. pr. Ch. 79. 560) mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert, wobei ein Chinon entstand, das seinen ganzen Reaktionen nach Ähnlichkeit mit dem von W. Birukoff (Ber. 20. S. 2064) beschriebenen α-Methylantrachinon hatte.

Dies oxydierte ich mit 66er Salpetersäure unter Druck zu der schon auf anderem Wege (Ber. 30. 1115) erhaltenen Anthrachinon α-carbonsäure vom Schmelzpunkt 293—294°.

Durch Zinkstaubdestillation des Anthrachinons erhielt ich wieder das Methylanthracen.

Somit war es klar, dass es sich bei diesem Methylanthracen nicht um das Mesoderivat handelte, da es ja durch Oxydation in sein Chinon übergeführt werden konnte.

Von dem von O. Fischer wie schon oben erwähnt endgiltig als β-Methylanthracen identificierten Körper unterschied sich mein Produkt derart, dass auch die β-Stellung der Methylgruppe für dasselbe nicht in Frage kam. Zur näheren Erläuterung der Unterschiede möge folgende Tabelle dienen.

(Siehe folgende Seite.)

Nach alledem musste ich das aus Chlormethylanthrachinon dargestellte Methylanthracen für das α-Derivat halten, obgleich es von dem von W. Birukoff durch Zinkstaubdestillation des 1 . 4 - Oxymethylanthrachinons erhaltenen α-Methylanthracen durchaus verschieden war. Zur Klärung dieser Tatsache suchte ich auf anderem, bequemerem Wege als dieser Forscher zu dem von ihm beschriebenen (Ber. 20, 2068) und zur Herstellung seines vermeintlichen α-Methylanthracens FP 199—200° verwandten Oxykörpers zu gelangen.

Die Darstellung desselben geschieht relativ einfach durch Überführen des schon oben genannten 1,4-Chlormethylanthrachinons zunächst in Methoxymethylanthrachinon und durch Entmethylierung dieses Methyläthers mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure bei 100° unter Druck.

Auf diesem Wege erhielt ich soviel 1,4-Oxymethylanthrachinon, dass ich verschiedene Versuche damit ausführen konnte.

Durch einfaches Erhitzen der Substanz mit Zinkstaub erzielte ich sehr schlechte Ausbeute. Doch konnte in dem Destillat mit Bestimmtheit Anthracen und in ganz

Tabelle.

	β-Methylanthracen.	α-Methylanthracen.
Schmelzpunkt	207°	85°—86°
Krystallform.	Weisse, grünlich-blau fluoreszierende Blättchen.	Weisse Nadeln.
Löslichkeitsverhältnisse.	Löst sich schwer in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr schwer in Ligroin, sehr leicht in CS_2 und Benzol.	Löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Äther, Essigäther, Benzol, Ligroin, CS_2 und Eisessig.
Farbenreaktion in conc. H_2SO_4.	Löst sich mit grüngelber bald schmutzig werdender Farbe.	Löst sich mit grüngelber, bald schmutzig grün werdender Farbe.
Pikrate.	Liefert mit Pikrinsäure eine in langen, dunkelroten Nadeln krystallisierende Verbindung, die durch Wasser und Alkohol zerlegt wird.	Ebenso.
Chinone.	Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ein in nahezu farblosen, wolligen Nadeln krystallisierendes Chinon FP 175°, welches sich in Benzol und Eisessig äusserst leicht, weniger leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol löst. In conc. H_2SO_4 löslich mit hellgelber Farbe.	Liefert nach demselben Verfahren oxydiert ein in feinen, schwach hellgelben, lichtempfindlichen Nädelchen krystallisierendes Chinon FP 170°. Sehr leicht löslich in Benzol, in den anderen gebräuchlichen Solventien leicht löslich. In conc. H_2SO_4 gelbe Farbenreaktion.
Brom-Verbindungen.	Gibt mit 2 Mol. Brom bei 140—160° unter Druck ω-Bibromanthrachinon vom Schmelzpunkt 218°.	Gibt mit Brom schwer definierbare, halbfeste Substanzen.
Carbonsäure.	Liefert durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure die β-Anthrachinoncarbonsäure FP 285°. Gelbliche Nadeln.	Die Oxydation von α-Methylanthrachinon mit conc. Salpetersäure liefert die α-Anthrachinoncarbonsäure. Gelbe Nadeln FP 293—294°.

geringer Menge ein schon unter 100° schmelzender Körper nachgewiesen werden.

Bei der Zinkstaubdestillation des 1,4-Oxymethylanthrachinons unter Zuleitung von Wasserstoff bestand das reichliche Destillat grösstenteils aus Anthracen, welches zur sicheren Identifizierung durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung in Anthrachinon übergeführt wurde. Neben den Anthracen erhielt ich aus der Mutterlauge Produkte, welche bedeutend niederer als 200° schmolzen, das zuletzt auskrystallisierende schon bei Wasserbadtemperatur.

Aus diesen, niedrig schmelzenden Gemischen reines α-Metylanthracen vom Schmelzpunkt 85° zu isolieren, war nicht möglich. Es wären dazu Versuche mit ganz beträchtlichen Mengen des 1,4-Oxymethylanthrachinons nötig, die mir leider nicht zur Verfügung standen.

Daher kann ich meine Erfahrungen über Zinkstaubdestillationen von Derivaten des α-Methylanthracens folgendermassen zusammenfassen.

1. Aus 1,4-Chlormethylanthrachinon erhält man gute Ausbeuten von α-Methylanthracen.
2. Aus 1,4-Chlormethylanthracen kann man α-Methylanthracen erhalten, wenn man wegen der grösseren Beständigkeit dieses Körpers bei der Destillation genügend Zinkstaub verwendet.
3. Das α-Methylanthrachinon wird beim Erhitzen mit Zinkstaub quantitativ in α-Methylanthracen übergeführt.
4. Anders verhalten sich die Derivate des α-Methylanthracens mit OH Gruppen. Schon das vorliegende Monooxymethylanthrachinon spaltet beim Destillieren mit Zinkstaub die Methylgruppe meist ab und liefert einfaches Anthracen, was man wohl bei Abkömm-

lingen des α-Methylanthracens mit mehr als einer OH Gruppe um so eher annehmen kann. Hingegen findet ein Wandern der Methylgruppe aus der α- in eine andere Stellung nicht statt.

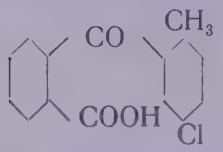
Erwähnen möchte ich noch, dass ich bei der Darstellung des als Ausgangsmaterial verwandten 1,4-Chlormethylanthrachinons als Nebenprodukt die schon auf anderem Wege erhaltene 1-Chloranthrachinon 4-Carbonsäure fand (Ber. 41, 3636), durch deren Reduktion zu 1-Anthracencarbonsäure mit Ammoniak und Zinkstaub die α-Stellung sämtlicher von mir beschriebener Methylanthracenabkömmlinge nochmals klar bewiesen wird.

Praktischer Teil.

p-Chlortoluyl-o-Benzoësäure

nach Heller und Schülke.

Ber.: 41, 3627 und 3634.



25 gr Phtalsäureanhydrid, 100 gr Chlortoluol (para) und 50 g Aluminiumchlorid, das man langsam zugibt, wurden 1—2 Stunden unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad zu einer zähen, braunen Flüssigkeit verarbeitet. Zu dieser wurde langsam Wasser gegeben; die Masse erhitzte sich stark und bildete dann ein gelbes Harz. Das überschüssige Chlortoluol wurde nun mit Wasserdampf abgetrieben und der nach Abgiessen der wässrigen Schicht zurückbleibende Kuchen mit verdünnter Natronlauge im Dampfstrom behandelt, bis die Umsetzung in das Natriumsalz und Tonerde beendet war. Aus der filtrierten Flüssigkeit wurde die organische Säure durch verdünnte HCl als weisses Öl gefällt, welches bald krystallisierte und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 90° auf der Nutsche mit Benzol gewaschen wurde. Der grössere Teil des Produktes wurde sofort weiter zu Chlormethylanthrachinon verarbeitet.

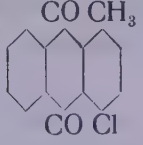
Der Rest zeigte nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 164—165°.

Im wesentlichen erhielt ich dieselben Ausbeuten wie Heller und Schülke.

1,4 Chlormethylanthrachinon

nach Heller und Schülke.

Ber.: 41, 3627 und 3635.



aus p-Chlortoluyl-o-benzoësäure, welche in die 8fache Menge rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt eingetragen und 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

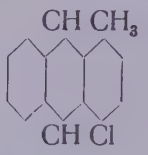
Durch Eingiessen in Wasser wurde das Produkt isoliert nnd dann mit verdünnter NaOH bis zur alkalischen Reaktion behandelt.

Die verdünnte NaOH extrahiert hierbei mit roter Farbe in geringer Menge etwas Chloranthrachinoncarbonsäure, die durch Oxydation der Methylgruppe entsteht. (Siehe später.)

Das Chlormethylanthrachinon krystallisiert aus Eisessig, sowie aus Alkohol in zollangen, dünnen, gelben Nadeln, welche sich am Licht allmählich rot färben.

Schmelzpunkt 164°. Im übrigen kann ich die Angaben von Heller und Schülke durchaus bestätigen.

1,4-Chlormethylanthracen.



aus 1,4-Chlormethylanthrachinon, welches mit 25 Teilen Zinkstaub gemischt und mit einem reichlichen Überschuss von Ammoniak gekocht wurde. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst blutrot (typische Anthrachinonreaktion) und wird nach ungefähr halbstündigem Kochen fast farblos. Mit dieser Entfärbung ist die Reduktion beendet.

Der Zinkstaub, an dem das gebildete Chlormethylanthracen haftet, wird auf der Nutsche abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen ausgeäthert.

Nach Verdunsten des Äthers bleibt der Körper als dunkelgelbe Krystallmasse zurück und wird aus alkoholischer Lösung in schönen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 112° erhalten.

Auch das hellgelbe Sublimat schmilzt bei 112°.

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol, Holzgeist, Äther, Chloroform. In conc. H_2SO_4 ist sie mit gelber Farbe löslich.

Angewandt wurden 20 gr Chlormethylanthrachinon; Ausbeute: 10 gr reines Chlormethylanthracen.

Analyse:

Cl Bestimmung.

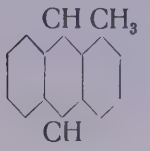
0,1368 gr angew. Substanz.

= 0,0869 g AgCl.

$C_{15}H_{11}Cl$.

Ber. 15,65 % Cl. Gef.: 15,71 % Cl.

α-Methylanthracen.



1 Teil 1,4-Chlormethylanthrachinon wurde mit 20 Teilen Zinkstaub innig gemischt und in üblicher Weise im Einschmelzrohr langsam erhitzt. Bald destilliert in den vorderen Teil der im Verbrennungsofen schief eingelegten Röhre ein rötlich gefärbtes Öl, das nach dem Erstarren aus Eisessig oder Holzgeist umkrystallisiert wurde. Nach dem Reinigen mit Tierkohle wurden schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86° gewonnen.

Aus je 1 gr des Chlormethylanthrachinons erhält man rund 0,6 gr Methylanthracen. Mehr als 4 gr wurden zweckmässig nicht in einem Rohre destilliert, da dann die Ausbeute geringer wird.

Die Erwartung, α-Methylanthracen aus Chlormethylanthracen durch Zinkstaubdestillation in besserer Ausbeute als bei dem eben beschriebenen Verfahren zu erhalten, erfüllte sich nicht. Der Versuch lässt sich nur mit ganz kleinen Mengen Chlormethylanthracen unter sehr grosser Beigabe von Zinkstaub erfolgreich durchführen, da andernfalls das Destillat bei der grossen Beständigkeit des Chlormethylanthracens immer unverändertes Ausgangsmaterial enthält.

Das so gewonnene α-Methylanthracen löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Äther, Essigäther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig; in conc. H_2SO_4 mit grüngelber, bald schmutzig werdender Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresziert bläulich, ebenso die

Benzollösung und sehr schön auch die verdünnten Lösungen in Eisessig.

Analyse:

CH-Bestimmung.

0,1718 g angew. Subst. = 0,0990 g H_2O
0,5911 g CO_2

$C_{15}H_{12}$

Ber.: 93,75% C Gef.: 93,83% C
6,25% H 6,44% H

Obschon die Analyse genügende Zahlen für Methylanthracen gleich $C_{15}H_{12}$ gab, schien es nicht überflüssig, das Molekulargewicht zu bestimmen. Hierbei wurden Werte erhalten, die für das einfache Molekül, nicht etwa für $C_{30}H_{22} = C_{15}H_{11}—C_{15}H_{11}$ stimmten. Letztere Verbindung, deren Entstehung bei der Einwirkung von Zink auf Chlormethylanthrachinon ebenfalls denkbar wäre, wurde nicht beobachtet.

Auch wurde festgestellt, dass das α-Chloranthrachinon bei der Zinkstaubdestillation in guter Ausbeute Anthracen liefert, ohne dass man ein Dianthracenyl beobachten konnte.

Die roh ausgeführte Siedepunktsbestimmung ergab für das α-Methylanthracen die Werte 345—350° bei 736 mm Barometerstand. Doch dürfte der Siedepunkt bei exakter ausgeführtem Versuche mit mehr Substanz wohl noch um 10° höher gefunden werden.

Molekulargewichtsbestimmung des α-Methylanthracens.

Berechnet: 192 Mol.

Lösungsmittel:

20 ccm Essigäther = 18,40 g
Barometerstand = 737 mm

I. 18,40 g Gew. d. Lösungsmittels
0,1590 g Gew. der angew. Substanz.
0,146° Siedepunktserhöhung.

$$M = 2680 \frac{\text{Substanz}}{\text{Lösungsm.} \times \text{Siedep.-Erhöhung.}}$$

$M = 159.$

II. 18,40 g Gew. d. Lösungsmittels.
0,3142 g Gew. d. angew. Substanz.
0,256° Siedepunktserhöhung.
$M = 179.$

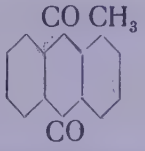
III. 18,40 g Gew. d. Lösungsmittels.
0,4676 g Gew. d. angew. Substanz.
0,366° Siedepunktserhöhung.
$M = 186.$

Pikrat des α-Methylanthracens.

0,5 gr α-Methylanthracen, in möglichst wenig Benzol gelöst, werden mit der berechneten Menge Pikrinsäure, ebenfalls in konzentriertester Benzollösung versetzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator erscheinen die schön dunkel roten Nadeln des Pikrats vom ungefähren Schmelzpunkt 113°.

Der Körper ist in Benzol ungemein leicht löslich und zerfällt an der Luft bald unter Gelbfärbung in seine Komponenten.

α-Methylanthrachinon.



2 gr α-Methylanthracen wurden in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der be-

rechneten Menge Chromsäure in Essigsäurelösung tropfenweise versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung unter Bildung von Chromylacetat grün. Nach weiterem Erwärmen von einer Stunde ist die Oxydation von α-Methylanthracen in α-Methylanthrachinon beendet. Letzteres wird in der Wärme mit Wasser in Form von gelblichen Flocken ausgefällt und nach dem Filtrieren mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, um die Carbonsäure, welche sich bei der Reaktion in geringen Mengen bildet, zu entfernen.

Das α-Methylanthrachinon lässt sich aus den gebräuchlichen Solventien, worin es meist ziemlich leicht löslich ist, (in Benzol sehr leicht) in Form von feinen, schwach gelblichen Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 170° erhalten. Die Krystalle färben sich am Licht schnell rötlich. In konzentrierter H_2SO_4 sind sie mit gelber Farbe löslich.

Zur Analyse war die Substanz aus Holzgeist umkrystallisiert.

Analyse:

CH-Bestimmung.

0,1320 g angew. Subst. = 0,0551 g H_2O
0,3919 g CO_2

$C_{15}H_{10}O_2$

Ber.: 81,06% C Gef.: 80,98% C
4,46% H 4,66% H

Um das α-Methylanthrachinon eventuell direkt aus 1,4-Chlormethylanthrachinon zu erhalten, löste ich 3 g dieser Substanz in absolutem Alkohol und gab auf dem Wasserbade durch den Kühler allmählich 30 g metallisches Natrium zu. Nach Verlauf der Reaktion und Aufarbeiten des Produktes musste ich dieses jedoch wieder als vollständig unverändertes Ausgangsmaterial erkennen.

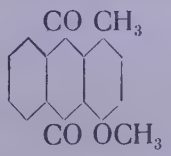
Um vollständig sicher zu sein, dass sich bei der Oxydation des α-Methylanthracens zu Methylanthrachinon mit Chromsäure die Stellung der CH_3 Gruppe im Molekül nicht geändert habe, wurde 0,5 g des Anthrachinons mit 20 Teilen Zinkstaub destilliert, ein Versuch, der andererseits natürlich auch die Unbeweglichkeit der Methylgruppe bei heftiger Reduktion des Chinons beweisen musste.

Das Reduktionsprodukt war seinen Eigenschaften nach wieder α-Methylanthracen, indem es aus Holzgeist in Nadeln krystallisierte und bei 85—86° schmolz.

Wie man aus den Eigenschaften des α-Methylanthrachinons ersieht, hat es fast denselben Schmelzpunkt wie das bekannte β-Methylanthrachinon (175—176°). Auch in der Art der Krystallisation sind sich beide Methylanthrachinone sehr ähnlich; jedoch ist die α-Verbindung leichter löslich z. B. in Alkohol.

Rasch kann man sie durch die Zinkstaubdestillation voneinander unterscheiden, da das β-Produkt dabei β-Methylanthracen vom Schmelzpunkt 203—204° liefert (aus Eisessig). Auch ist das α-Methylanthrachinon ebenso wie 1,4-Chlormethylanthrachinon sehr lichtempfindlich und färbt sich rötlich.

Methyläther des 1,4 Oxymethylanthrachinons.



1 gr 1,4-Chlormethylanthrachinon wurde mit 2 g in Holzgeist gerade gelöstem Ätzkali im Einschmelzrohr eingesperrt und 5 Stunden im Wasserbadofen erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich im Rohre aus der Lösung

grosse, dunkelgelbe Nadeln abgeschieden; den Rest des neuen Körpers fällt man aus der Mutterlauge mit Wasser und erhält ihn nach dem Auswaschen des Rohproduktes aus Alkohol, Holzgeist oder Eisessig mehrmals umkrystallisiert und mit Tierkohle gereinigt in Form von schönen goldgelben Nadeln. Schmelzpunkt: 128°. Die Farbreaktion des Methyläthers in conc. H_2SO_4 ist orange.

Der Körper löst sich auch in Ligroin, Äther und besonders leicht in Essigäther und Benzol; in conc. Salzsäure mit gelber Farbe unter Bildung seines Oxoniumsalzes.

Am Licht färben sich die Nadeln rot-gelb.

Analyse:

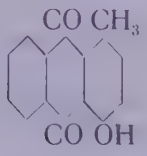
CH-Bestimmung.

0,1761 g angew. Subst. = 0,4887 g CO_2
0,0780 g H_2O

$C_{16}H_{12}O_3$

Ber.: 76,19% C Gef.: 75,69% C
4,76% H 4,95% H.

1,4 Oxymethylanthrachinon.



0,5 g des oben beschriebenen Methyläthers Schmelzpunkt 128° wurden mit 4 ccm Eisessig und 4 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt, welches sich allerdings schon grösstenteils in krystallinischer Form in der Röhre be-

fand, wurde aus der Mutterlauge mit Wasser gefällt und — nach dem Auswaschen — mit sehr verdünnter NaOH im Dampfstrom ausgelaugt.

Aus dieser blutroten, alkalischen Lösung fällt der Oxykörper beim Versetzen mit verdünnten Säuren in gelben Flocken und wird aus Alkohol, Holzgeist oder Eisessig in Form von hell-goldgelben Nadeln gewonnen. Schmelzpunkt: 173°.

Im übrigen zeigt das 1,4 Oxymethylanthrachinon die von Birukoff (Ber. 20, 2069) angeführten Eigenschaften.

Analyse:

CH-Bestimmung.

0,1563 g angew. Subst. = 0,4322 g CO_2 / 0,0590 g H_2O

$C_{15}H_{10}O_3$

Ber.: 75,63% C Gef.: 75,41% C
4,20% H 4,22% H.

Zinkstaubdestillation des 1,4 Oxymethylanthrachinons.

Einige Gramm des 1,4 Oxymethylanthrachinons wurden mit 20 Teilen Zinkstaub innig vermengt und in einem Einschmelzrohr unter langsamer Zuleitung von Wasserstoff vorsichtig erhitzt. Das Destillat, ein braunes Öl, welches bald erstarrte, löst sich in Holzgeist ziemlich schwer. Aus dieser Lösung krystallisierten kleine Warzen, die mit Tierkohle gereinigt, aus Eisessig, schöne, weisse Blättchen bildeten und ungefähr bei 200° schmolzen.

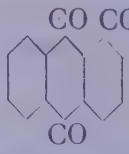
Mit Chromsäure nach dem schon früher beschriebenen Verfahren oxydiert, ergaben diese Blättchen ein aus Eisessig in feinen, weissen Nadeln krystallisierendes Chinon vom Schmelzpunkt 285°, welches zweifellos einfaches Anthrachinon war. Der durch die Zinkstaub-

destillation des 1,4 Oxymethylanthrachinons erhaltene Kohlenwasserstoff ist also grösstenteils Anthracen.

Neben diesem entstehen jedoch bei dem Versuch noch einige bedeutend niederer schmelzende Verunreinigungen; denn aus der Holzgeist-Mutterlauge erhält man durch Einengen und späteres Zusetzen von Wasser weitere Abscheidungen, deren Schmelzpunkte viel niederer liegen als der des anfänglich auskrystallisierten Anthracens. Das zuletzt erhaltene Produkt schmolz sogar schon bei Wasserbadtemperatur.

Da Birukoff, mit dessen aus Phtalsäureanhydrid, Parakresol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnenem Produkte, Erythro-oxymethylanthrachinon, das meinige identisch ist, wie durch einen genauen Vergleich festgestellt wurde, (auch das Produkt von Birukoff schmolz bei 173°, die Mischprobe beider Substanzen änderte den Schmelzpunkt nicht) bei diesem Versuche ein α-Methylanthracen (FP 200°) erhalten haben will, so war eine Nachprüfung desselben wichtig. Birukoff hat wahrscheinlich ein Gemenge von Anthracen und α-Methylanthracen gehabt, wovon letzteres, weil leicht löslich, in der Mutterlauge geblieben ist. Da er bei der Oxydation ein Chinon vom Schmelzpunkt 166—168° gewann, dürfte zu dieser Oxydation wohl das später auskrystallisierte, vom Anthracen meist befreite Material Verwendung gefunden haben.

Anthrachinon-1-carbonsäure.



0,5 g α-Methylanthrachinon wurden im Einschmelz-

rohr mit 4 Teilen Wasser und 2 Teilen konzentrierter Salpetersäure 2 Stunden auf 160° erhitzt.

Die entstandene, in gelblich weissen Nadeln krystallisierte Carbonsäure wurde zur Reinigung in wenig KOH gelöst und dann mit verdünnter H_2SO_4 in der Hitze wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper, welcher mit der bekannten[1]) Anthrachinon-1-carbonsäure identisch ist, in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 293—294°.

Die Substanz ist dadurch ausgezeichnet, dass ihr Natron- resp. Kalisalz in überschüssiger Lauge schwer löslich ist.

Analyse:

CH-Bestimmung.

0,1616 g angew. Subst. = 0,4232 g CO_2 / 0,0491 g H_2O

$C_{15}H_8O_4$

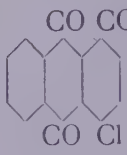
Ber.: 71,4% C Gef.: 71,4% C
3,2% H 3,4% H.

Ein kleiner Teil der Säure wurde im Röhrchen auf dem Sandbade unter Vorlage von Glaswolle sublimiert. Das Sublimat wurde zur Entfernung von unveränderter Carbonsäure mit verdünntem Ammoniak ausgekocht; der Rückstand gab aus Eisessig schön gelbliche Nadeln von Anthrachinon. Daraus folgt, dass die α-Anthrachinoncarbonsäure wie auch die β-Anthrachinoncarbonsäure bei der Sublimation über Glaswolle oder Asbest teilweise Kohlensäure verliert.

---

1) Gräbe, Leonhardt (Ann. 290, 231). Gräbe, Blumenfeld (Ber. 30, 1115).

1,4 Chloranthrachinoncarbonsäure.



Diese schon von Heller und Schülke (Ber. 41, 3636 durch Oxydation des 1,4 Chlormethylanthrachinons mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Carbonsäure entsteht in kleinen Mengen bei der Darstellung von 1,4 Chlormethylanthrachinon aus Chlortoluylbenzoësäure mit 20%iger rauchender Schwefelsäure und zwar in vollständig reinem Zustand. Sie kann aus der vom Chlormethylanthrachinon abfiltrierten, roten, alkalischen Lösung mit verdünnten Säuren gefällt werden.

Nahezu quantitative Ausbeute erhält man jedoch durch folgendes Verfahren.

1,4 Chlormethylanthrachinon wird mit einem Überschuss von 40%igem Oleum so lange im Ölbade auf 120° erhitzt, bis das anfangs dunkle Karminrot der Lösung in Orange umgeschlagen ist. (Die Carbonsäure löst sich in conc. H_2SO_4 orange.) Das Ganze wird dann in Wasser eingetragen und mit Natronlauge gelöst.

Aus dieser dunkelroten Lauge fällt man die 1,4 Chloranthrachinoncarbonsäure mit verdünnten Säuren.

Lösungsmittel: Alkali, Soda, Holzgeist, Alkohol, Eisessig.

Der Schmelzpunkt der schönen hellgelben aus Eisessig erhaltenen Nadeln liegt bei 222,5°.

Analyse:

CH-Bestimmung.

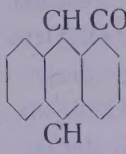
0,1656 g angew. Subst. = 0,3837 g CO_2 / 0,0401 g H_2O

$C_{15}H_7O_4Cl$

Ber.: 62,94% C Gef.: 63,2% C
2,44% H 2,7% H.

Die Oxydation des 1,4 Chlormethylanthrachinons mit rauchender H_2SO_4 verläuft hier also ebenso wie die Oxydation des 1,4 Oxymethylanthrachinons, welche Birukoff beschrieben hat.

Anthracen-α-carbonsäure.



1.4 Chloranthrachinoncarbonsäure wird mit 25 Teilen Zinkstaub und einer reichlichen Menge Ammoniak zwei Stunden lang gekocht. Dabei wird die Lösung zuletzt nach anfänglichem Auftreten der blutroten Anthrachinonreaktion schwach gelb. Der Zinkstaub wird nun abfiltriert und die entstandene Anthracen-α-carbonsäure aus ihrer ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Sie schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 245°.

Hellgelbe Nadeln, welche, wie schon Gräbe und Blumenfeld (Ber. 30, S. 1118) berichten, wieder in hellgelben Nadeln sublimieren und in ihren Lösungsmitteln, Alkohol, Holzgeist, Essigäther, Eisessig und anderen blaue Fluoreszens zeigen.

In conc. H_2SO_4 löst sich die Carbonsäure mit grüner Farbe.

Analyse:

CH-Bestimmung.

0,1601 g angew. Subst. = 0,0691 g H_2O / 0,4755 g CO_2

$C_{15}H_{10}O_2$

Ber.: 81,07% C	Gef.: 81,00% C
4,50% H	4,82% H.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Untersuchung entstand, meinen verbindlichsten Dank für alle mir gewährte Unterstützung aussprechen zu dürfen.

Lebenslauf.

Ich, August Sapper, bin geboren am 7. März 1887 zu Ludwigshafen a. Rhein als Sohn des Chemikers Dr. Eugen Sapper und seiner Frau Luise, geb. Euler, evangelischer Konfession, Staatsangehörigkeit Bayern. Ich erhielt das Reifezeugnis des humanistischen Gymnasiums zu Birkenfeld a. Nahe und bezog dann die Universität Würzburg, wo ich zuerst Jura, dann Chemie studierte. — Im 4. Semester wandte ich mich nach der Universität Erlangen, wo ich meine Studien beendete.